

**SAMPLING AND ANALYSIS SYSTEM AND METHOD****Publication number:** DE69413992T**Publication date:** 1999-03-11**Inventor:** MAGGARD STEVEN (US); HIGGINBOTHAM JAMES (US); WALKER JOSEPH (US)**Applicant:** ASHLAND OIL INC (US)**Classification:****- international:** G01N21/35; G01N33/28; G01N21/31; G01N33/26; (IPC1-7); G01N33/28; G01N21/35**- european:** G01N21/35G; G01N33/28F**Application number:** DE19946013992T 19940413**Priority number(s):** US19930117453 19930907; WO1994US04212 19940413**Also published as:**WO9507461 (A1)  
WO9507461 (A1)  
EP0717845 (A1)  
EP0717845 (A1)  
EP0717845 (A0)

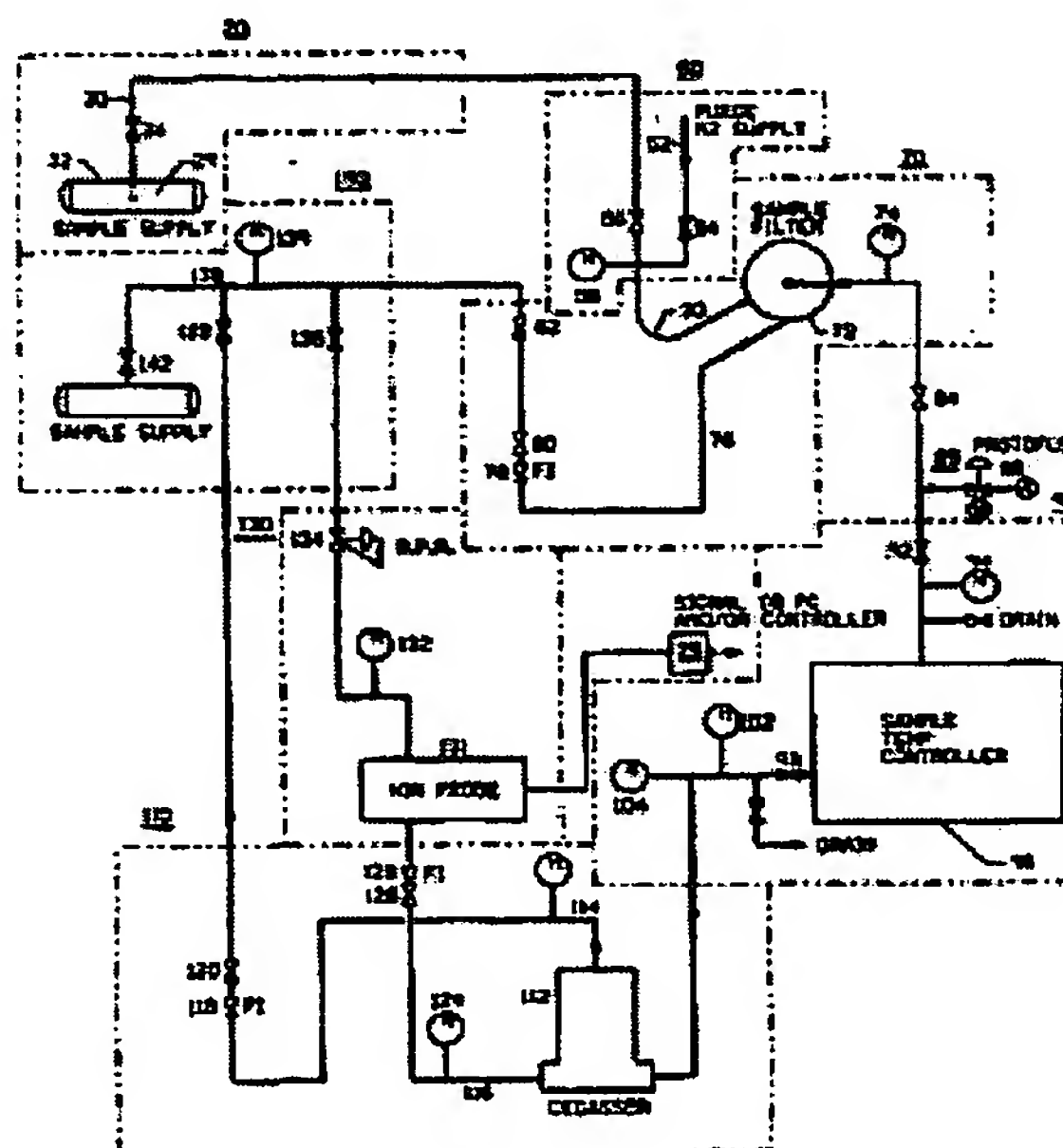
more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for DE69413992T

Abstract of corresponding document: **WO9507461**

An NIR sampling system designed to provide a stable gasoline sample stream to an NIR analyzer. Preferred design elements include a temperature-controlled stream moving through an inverted coalescer whereby gas bubbles are removed through an overhead stream. Elevated pressure is used to reduce degassing as well. Two or more prototype fuels can be injected to calibrate the instrument over a range and prove accuracy before and/or after analysis of a sample.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧⑦ EP 0 717 845 B 1

⑩ DE 694 13 992 T 2

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 01 N 33/28**  
G 01 N 21/35

②① Deutsches Aktenzeichen:	694 13 992.0
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/US94/04212
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	94 915 814.1
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 95/07461
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	13. 4. 94
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	16. 3. 95
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	26. 6. 96
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	14. 10. 98
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	11. 3. 99

③⑩ Unionspriorität:  
117453                      07. 09. 93    US

⑦③ Patentinhaber:  
Ashland Oil, Inc., Ashland, Ky., US

⑦④ Vertreter:  
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
Anwaltssozietät, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, PT, SE

⑦② Erfinder:  
MAGGARD, Steven, M., Lake Jackson, TX 77566,  
US; HIGGINBOTHAM, James, H., Parkersburg, WV  
26101, US; WALKER, Joseph, H., Ashland, KY  
41101, US

⑤④ SYSTEM UND VERFAHREN ZUR PROBENENTNAHME UND ANALYSE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 13 992 T 2

7

21.09.98

94 915 814.1

1

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

### 1. Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft das Gebiet von Analysen in einer Strömung. Im besonderen betrifft sie Probenentnahmesysteme, die so aufgebaut sind, daß sie stabile Proben, beispielsweise von Benzin, zu einem Analysator liefern, beispielsweise zu einem Nahinfrarot-Analysator der allgemeinen Klasse 250, Unterklasse 343 oder 341.

### 2. Beschreibung des Stands der Technik

US-4,575.488 und US-3,961.898 beschreiben jeweils ein Direktanalyse-Instrument mit einer stromaufwärts gelegenen Einrichtung zum Abscheiden von Gasblasen, um Gasblasen abzusondern, die absichtlich zwischen aufeinanderfolgenden Proben eingefügt wurden.

US-4,963.745 von Maggard et al. (Docket Nr. 6353AUS) bestimmt die Research-, die Motor- und die Straßen-Oktananzahl mit einer Infrarotabsorption.

US-5,223.715 (Taylor) betrifft ein Verfahren, um eine Spektralinformation zu erhalten und die physikalischen Eigenschaften einer Probe quantitativ zu bestimmen, beispielsweise von Rohöl. Polychromatisches Licht durchläuft einen Probenkanal und einen Referenzkanal. Die gleichmäßig abgebildete Spektralinformation wird in die Anteile der Wellenlängen getrennt, wobei die Lichtstärke bei jeder Wellenlänge bestimmt und aufgezeichnet wird. Die abgebildete Probe und die zugehörige Spektralinformation werden dazu verwendet, um die physikalischen Eigenschaften der Probe vorherzusagen.

US-4,111.560 (Jolanki et al.) betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung, um die Eigenschaften einer gegebenen Substanz zu bestimmen, wobei diese Substanz und eine Referenzsubstanz abwechselnd von einer geeigneten Pumpe zugeführt werden, beispielsweise in und durch einen Behälter. Der Behälter läßt eine vorgegebene Strahlung durch. Abwechselnde Meßwerte der

gegebenen Substanz und der Referenzsubstanz werden verglichen, um die Eigenschaft der gegebenen Substanz zu bestimmen.

US-3,359.784 (Jorre et al.) betrifft Verfahren, um industrielle Verfahren durch die fortlaufende Analyse eines Gasgemischs zu steuern, dessen Zusammensetzung sich ändert. Dabei werden CO<sub>2</sub> und CO als Prüfgase verwendet.

WO 92/10738 von Maggard (Docket Nr. 6384APC) betrifft die Bestimmung von aromatischen Bestandteilen in Kohlenwasserstoffen mit einer NIR-Spektroskopie. Aus der Absorption von NIR-Werten in den Banden der Aromaten wird bei unbekannten Proben deren Prozentsatz an Aromaten bestimmt, wobei diese Eichung in zwei Punkten und das Lambert-Beer'sche Gesetz verwendet werden.

Andere Verfahren, um eine Eichung durchzuführen, werden in „Advances in Instrumentation and Control“, Band 45, 1990, Research Triangle Park, US, Seite 1529-1534, Schrimmer et al., „Calibration of Fiber Optic NIR Analyzers for Octane Measurement“ erörtert.

In keiner der oben erwähnten Bezugsquellen wird eine Eichung gelehrt, die zumindest zwei Quellen von flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie eine Vorrichtung verwendet, um diese einzuleiten. Weiters lehrt keine dieser Bezugsquellen, daß zumindest zwei Quellen von flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, die unterschiedliche Werte einer Eigenschaft besitzen, wobei die Quellen mit einer Prototyp-Einleiteinrichtung zusammenwirken, um automatisch periodisch oder nacheinander eine Vielzahl von Gemischen von flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffen in das Mehrfachspektralfotometer einzuleiten, um das System über den Bereich dieser Eigenschaft zu eichen. Andererseits wird bei dieser Erfindung die Kombination einer Probentemperatur-Regeleinrichtung mit einer Entgasungseinrichtung beansprucht.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

##### 1. Allgemeine Erklärung der Erfindung



Ein Nahinfrarot-(NIR)-Probenentnahmesystem ist so aufgebaut, um eine stabile Strömung von Benzinproben einem Nahinfrarot-Analysator zuzuführen. Bevorzugte Bauelemente umfassen eine temperaturgeregelter Strömung, die sich durch einen Abzweiger bewegt, wodurch Gasblasen mit einer Überkopfströmung entfernt werden. Ein Hochdruck dient dazu, um die Entgasung zu vermindern. Prototypkraftstoffe bilden ein zentrales Merkmal dieser Erfindung, wobei sie eingeleitet werden können, um das Instrument zu eichen und die Genauigkeit vor und/oder nach der Analyse einer Probe anzuzeigen oder zu verbessern.

## 2. Nutzen der Erfindung

Die vorliegende Erfindung kann bei den bevorzugten NIR-Faseroptiksonden sowie bei anderen NIR-Sonden angewandt werden, wobei sie aber auch bei Salzpreßlingen, Quarzküvetten, Übertragungszellen sowie Faseroptikmaterialien aus Schwermetallfluoriden, wie z.B. Zirkonfluoriden, und bei anderen Analyseverfahren verwendet werden kann, beispielsweise bei Farbmeß- und Infrarotverfahren, sowie bei Fouriertransformations-Infrarot-(FTIR)-Verfahren. Es kann auch ein Fouriertransformations-Nahinfrarot-(FTNIR)-Verfahren verwendet werden. Diese Erfindung kann weiters bei Mehrfachspektralfotometern verwendet werden, die dadurch geeicht werden, daß eine Korrelation zwischen ihren Spektraldaten und den physikalischen oder chemischen Eigenschaften mit einem anderen primären Referenzverfahren entwickelt wird, beispielsweise mit einem Klopfmotor, GC PIANO usw. Einzelheiten von Eichverfahren bei einer Mehrfachspektralfotometrie für NIR-, Mittelinfrarot-, FTNIR- und FTIR-Spektralfotometern finden sich in den US-Patentschriften 4,963.745 von Maggard und US-5,243.546 von Maggard sowie in den darin angegebenen Hinweisen.

Im wesentlichen ist bei diesen Verfahren vorgesehen, daß man Spektraldaten erhält und eine Korrelation unter Verwendung eines statistischen Verfahrens entwickelt, wie z.B. PLS, einer Regressionsanalyse der Hauptbestandteile oder einer multiplen linearen Regression, um die Korrelation zwischen den Spektraldaten und den Daten der physikalischen oder chemischen Eigenschaft der Proben zu entwickeln, die man mit eini-

gen anderen analytischen Referenzverfahren erhalten hat.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

In den Zeichnungen zeigt:

- Fig. 1 das vereinfachte Schaltbild eines bevorzugten Probenkonditionierungssystems gemäß dieser Erfindung;
- Fig. 2 ein typisches Benzinmischsystem, wobei verschiedene Bauteile und besonders eine Leitung 30 dargestellt sind, die zu einem Analysator 25 führt, wobei diese Leitung 30 auch in Fig. 1 dargestellt ist;
- Fig. 3 die Ansicht des Gestells und des geschlossenen Gehäuses, wobei die Bauelemente der Erfindung an ihrem vorgesehenen Platz sowie in der Seitenansicht in Fig. 3A dargestellt sind;
- Fig. 4 die Seitenansicht des Gestells und des offenen Gehäuses, wobei die inneren Bauelemente an ihrem vorgesehenen Platz dargestellt sind;
- Fig. 5 ein Detail des Gehäuseinneren von Fig. 4;
- Fig. 6 ein Detail der NIR-Probenentnahmevorrichtung sowie den Anschluß für das Faseroptikkabel; und
- Fig. 7 die Korrelationskurve der reellen Oktanzahl (ASTM/2699/2700) über der mit NIR gemessenen Oktanzahl, wobei die untere Kurve nur in einem einzigen Punkt korreliert ist, während die obere Kurve in zwei Punkten und damit über den gesamten Bereich korreliert ist.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Bei bevorzugten Ausführungsformen besteht die Vorrichtung gemäß dieser Erfindung aus folgenden Hauptelementen:

aus einer Probenzuführeinrichtung 20, die eine Sonde, ein Steuerventil sowie eine Rohrleitung (vorzugsweise aus nicht-rostendem Stahl) mit einem relativ kleinen Durchmesser (für eine minimale Verzögerung) besitzt, um die Probe von der zu analysierenden Strömung zu entnehmen;

aus einer wahlweisen Spüleinrichtung 50, die eine Gaszufuhr (vorzugsweise Stickstoff) sowie Ventile und Druckanzeigen besitzt, um bei einer Wartung das gesamte System zu spülen und Flüssigkeiten aus dem System entfernen zu können;

aus einer wahlweisen Probenfiltriereinrichtung 70, um kleine Teilchen aus der Probe zu entfernen, wobei diese Einrichtung vorzugsweise einen selbstreinigenden Dauerfilter, beispielsweise „Swirlklean“, Modell, Nr. II, hergestellt von Collins Products Company, Livingston, Texas, zusammen mit geeigneten Druckanzeigen, Durchflußanzeigen, Ventilen und Leitungen besitzt;

aus einer Probentemperatur-Regeleinrichtung 90, die eine Anzeige für die Einlaßtemperatur, eine Temperaturregelung, beispielsweise Filtrine, Modell Nr. PC-50AXP-1LH, hergestellt von Filtrine Manufacturing Company, Harrisville, New Hampshire, besitzt, um die Temperatur der Probe auf den bevorzugten Temperaturbereich zu regeln, vorzugsweise auf den Bereich der Zimmertemperatur, am besten auf etwa 18°-25°C (65°-75°F), wobei die Regeleinrichtung weiters geeignete Ablaßventile, eine Anzeige für die Auslaßtemperatur, eine Druckanzeige und ähnliches besitzt;

aus einer Entgasungseinrichtung 110, die einen Abzweiger, beispielsweise Balston, Modell Nr. 45S6, hergestellt von Balston Inc., Lexington, Massachusetts, sowie geeignete Durchflußanzeigen besitzt, um den Durchfluß durch die Analysesonden-Einrichtung 130 oder zurück zur Probenrückführeinrichtung 150 zu regeln (andererseits kann eine Heizung in der Temperaturregeleinrichtung 90 die Entgasung beschleunigen und eine Kühlung in der Temperaturregeleinrichtung 90 nach der Entgasung vorgesehen sein);



aus einer Analysesonden-Einrichtung 130, hergestellt von NIR Systems Division of Perstorp Analytical, Inc., Modell OL-5050, Silver Springs, Maryland, die eine Kammer, um eine Analysesonde einzusetzen, vorzugsweise eine NIR-Faseroptiksonde, eine Druckanzeige, ein Rückdruckventil und ähnliches besitzt;

aus einer wahlweisen, jedoch bevorzugten Probenrückführeinrichtung 150, die eine Einrichtung besitzt, um die beiden Strömungen von der Entgasungseinrichtung und von der Probenfiltriereinrichtung in einem Behälter zu sammeln, der seinerseits jene Strömung, von der die Probe ursprünglich von der Probenzuführeinrichtung 20 entnommen wurde, an einer Stelle anspeist, die unter einem geringen Druck steht;

aus einer Prototypkraftstoff-Zuführeinrichtung 85, die vorzugsweise eine Vielzahl von standardisierten Kohlenwasserstoffen A und B usw. enthält, die von verschiedenen Labors analysiert oder einem „goldenen Prototypkraftstoff“ angepaßt und analysiert wurden (nach ASTM D2885). Es wird jedoch eher bevorzugt, daß zwei oder mehrere Kraftstoffe als Prototypen A,B usw. verwendet werden, die unterschiedliche Oktanzahlen (oder Zetanzahlen usw.) besitzen. Das automatische Ventil 86 wird periodisch geöffnet, um den Prototyp A und dann den Prototyp B nacheinander in die NIR-Analysesonde 131 einzuleiten (während das automatische Ventil 84 geschlossen ist), wobei Berechnungen angestellt werden, deren Ergebnisse automatisch in einen Rechner eingegeben werden, worauf wahlweise eine Eichung erfolgt, falls dies notwendig ist.

Erfindungsgemäß sieht die Sonde eine reine, entgaste Probe mit geregelter Temperatur und geregelter Druck, die frei von Feststoffen ist. Durch die Verwendung einer Rohrleitung mit kleinem Durchmesser, der vorzugsweise kleiner als etwa 25 mm (1"), besser kleiner als etwa 12,5 mm (1/2") und am besten kleiner als etwa 6,25 mm (1/4") ist, wird sichergestellt, daß die Probe mit einer minimalen Zeitverzögerung zugeführt wird, da die Strömung im gesamten Probenkonditionierungssystem schnell fließt.

Fig. 2 zeigt die Anordnung des Probenkonditionierungssystems.

21.09.99

7

Das Probenkonditionierungssystem ist mit einem „direkten“ Analysator 25 aufgebaut, wie er auch in der US-Patentschrift 4,963.745, S.M. Maggard beschrieben ist, die dem Anmelder dieser Erfindung abgetreten wurde.

#### BEISPIEL I

(Erfindung gemäß Fig. 1, 3 und 4)

Nunmehr wird auf Fig. 1 Bezug genommen. Die Probenzuführeinrichtung 20 weist eine Entnahmesonde 29 auf, mit der etwa in der Mitte der Hauptleitung eine Probe entnommen wird, die über ein Probenabsperrventil 34 in eine Leitung 30 eingespeist wird, die auch in Fig. 2 dargestellt ist. Die Leitung 30 durchläuft die Spüleinrichtung 50, die eine Stickstoffquelle, ein Stickstoffsteuerventil 54, ein Probenabsperrventil 56 sowie eine Druckanzeige 58 besitzt. Die Leitung 30 gelangt zu einer Probenfiltriereinrichtung 70, die einen „Swirlklean“-Filter 72 (siehe oben) besitzt, der über eine Leistung von etwa 5 Liter/Minute (1 gallon/min) verfügt. Nach diesem Probenfilter 72 durchströmt die Probe einen UmleitungsfILTER 72, um Feststoffe aus der Flüssigkeit zu entfernen, wobei auf der Filtratseite eine kleinporige Membran verwendet wird, zusammen mit einer Hochgeschwindigkeitsumleitung, um eine dauernde Selbstreinigung zu erzielen. Nach diesem Filter 72, in dem Teilchen größer als ein Mikron, vorzugsweise größer als 0,45 Mikron, entfernt wurden, fließt die Probe an der Druckanzeige 74 vorbei zu einer Probentemperatur-Regereinrichtung 90, wobei die Feststoffteilchen am Boden über eine Leitung 76 entfernt werden, die durch die Durchflußanzeige 78, das Durchflußregelventil 80 und das Absperrventil 82 führt.

Zusammen mit der gefilterten Strömung 84, die in die Probentemperatur-Regereinrichtung 90 strömt, fließt die Strömung durch das Absperrventil 92 und die Temperaturanzeige 94 in die Probentemperatur-Regereinrichtung 96, bei der es sich um eine Heiz/Kühl-Einrichtung handelt, die eine einzige Einrichtung für eine Hochgeschwindigkeitsströmung für das Aufheizen/Abkühlen der Flüssigkeiten, Modell Nr. PC50AXP-1LH, her-

gestellt von Filtrine Manufacturing Co., verwendet, die über eine Leistung von etwa 5 Liter/Minute verfügt und auf eine Temperatur von etwa 24°C (75°F) eingestellt ist. Die Leitung tritt über das Absperrventil 98, die Druckanzeige 102 und die Temperaturanzeige 104 aus, wobei sie mit geeigneten Entleerungsventilen für Wartungsarbeiten versehen ist.

Die von der Proben temperatur-Regeleinrichtung 90 in die Entgasungseinrichtung 110 fließende Strömung fließt weiter in den Entgaser 112, ein Filter aus nichtrostendem Stahl mit austauschbaren Filterelementen, um einen großen Gehalt an Feststoffen aus den Flüssigkeiten zu entfernen, wobei sie als umgeleitete Strömung 114 austritt, die im wesentlichen die meisten oder alle Gasblasen enthält, die in jener Strömung mitgeführt wurden, die in den Entgaser eintritt, wobei sie über die Durchflußanzeige 118, das Nadelregelventil 120 und das Absperrventil 122 in die Probenrückführeinrichtung 150 fließt.

Wegen der Entflammbarkeit und der Explosionsgefahr bei der Verwendung von Benzin sind alle Strömungsmesser vorzugsweise eher gepanzert als aus Glas oder Kunststoff gefertigt. Besonders bevorzugt wird ein Rotameter aus Metall mit einem Magnetfolger als Strömungsanzeige. Bei der anderen Strömung vom Entgaser 112 handelt es sich um eine blasenfreie Strömung 116, die durch eine Druckanzeige 124, ein Strömungsregelventil 126, eine Durchflußanzeige 128 sowie durch eine Analysensonden-Kammer 131 führt. Die NIR-Sondenkammer 131, hergestellt von NIR Systems, ist ein 7,62 mm x 76,2 mm x 50,8 mm (3" x 3" x 3") großer Block aus 304-nichtrostendem Stahl mit einem 12,7 mm (1/2") Swagloc Rohrverbindungsstück aus 316 nichtrostendem Stahl für den Probeneinlaß und den Probenauslaß sowie 19,1 mm (3/4") Swagloc Rohrverbindungsstücken aus 316 nichtrostendem Stahl, um die Fassung der Faseroptik zu befestigen. Die Analysensonden-Kammer 131 enthält eine herkömmliche Faseroptik oder eine andere Sonde für ein Nahinfrarot-Instrument oder eine andere Sonde für ein anderes Analyseinstrument, wobei sie eine reine, temperaturgeregelte, teilchenfreie, blasenfreie Strömung um die Sonde fließen läßt, um eine genaue, fortlaufende Messung der Analyse-Ei-

enschaften vornehmen zu können, die gemessen werden. Die Strömung fließt weiter durch die Druckanzeige 132, das Rückdruckventil 134 und das Absperrventil 136 in den Probenrückführbehälter 138, der mit einer Druckanzeige 139 und einem Absperrventil 142 versehen ist (das direkt in der Hauptleitung sitzt). Die Strömung fließt an einer Stelle in die Hauptleitung zurück, die etwas stromabwärts der Probenzuführeinrichtung 20 liegt und unter einem niedrigeren Druck als die Probenzuführeinrichtung steht.

Das Prototypkraftstoff-Einleitsystem 85 enthält ein automatisches Ventil 86 sowie Quellen der Prototypkraftstoffe A und B, die in die Probenzuführleitung abwechselnd an Stelle der Probe eingeleitet werden können, die von der Probenzuführeinrichtung 32 über das automatische Ventil 84 entnommen wurde (das während des Einleitens des Prototypkraftstoffs geschlossen ist). Beim Prototypkraftstoff handelt es sich um einen geeigneten Kraftstoff mit einer sorgfältig bestimmten Oktanzahl (analysiert gemäß ASTM 2699 und/oder 2700, vorzugsweise in mehreren Labors, so daß der Mittelwert verwendet werden kann). Durch das periodische Einleiten eines Prototypkraftstoffs in das System kann die Eichung des Systems überprüft und für eine große Genauigkeit standardisiert werden. Gleichfalls kann die Stabilität durch das wiederholte Einleiten von Prototypkraftstoffen überprüft werden. Vorzugsweise werden zwei oder mehrere getrennte Prototypkraftstoffe bereitgestellt, so daß der Prototypkraftstoff A eingeleitet werden kann, auf den das Einleiten des Prototypkraftstoffs B folgt. Dadurch erhält man zwei Punkte mit einer unterschiedlichen Oktanzahl, wie dies Fig. 7 zeigt. Es sei darauf hingewiesen, daß die untere Korrelationskurve eine Korrelation nur in einem einzigen Punkt zeigt, der nur mit einem einzigen Prototyp bestimmt wurde, während die obere Korrelationskurve eine Korrelation in allen Punkten über den gesamten Bereich zeigt, die durch das Einleiten von zwei oder mehreren Prototypkraftstoffen bestimmt wurde, wobei eine wesentliche Verbesserung gegenüber der Korrelation in einem Punkt gegeben ist, da die Korrelationskurve so festgelegt ist, daß sie mit Werten korreliert, die man mit dem Klopfmotorverfahren gemäß der ASTM-



Norm über den gesamten Oktanzahlenbereich erhält. Vorzugsweise werden drei oder mehr Prototypkraftstoffe analysiert, wobei die Korrelationskurve keine Gerade sein muß, obwohl festgestellt wurde, daß eine Gerade bei einer intensiven kommerziellen Nutzung oft eine ausgezeichnete Annäherung sein kann.

Vor dieser Arbeit war nicht bekannt, daß es möglich ist, eine Eichgleichung mit mehreren Variablen aufzustellen, die aus der Korrelation von zehn bis hundert Proben mit bekannten chemischen oder physikalischen Eigenschaften mit ihren entsprechenden Spektraldaten stammt, wobei nicht weniger als zwei oder mehr Ablesungen von genau gekennzeichneten Kohlenwasserstoffen verwendet werden, wie z.B. Prototypkraftstoffe oder Prototypkraftstoffe, wie sie in ASTM D2885 beschrieben sind, oder reine Kohlenwasserstoffverbindungen.

Nunmehr wird auf Fig. 3 Bezug genommen. Die Außenansicht einer bevorzugten, kommerziellen Ausführungsform dieser Erfindung für Specification For Flammable Hydrocarbon Service, Division II, Klasse 2, zeigt ein Gehäuse aus nichtrostendem Stahl 300, dessen Innentemperatur ein Thermometer 302 anzeigt, wobei die Temperatur mit einer Klimaanlage/Heizung 304 geregelt wird und Leitungsanschlüsse 306 für eine RS232-Verbindung (direkt oder über ein Modem) mit einem PC (personal computer, nicht dargestellt) vorgesehen sind, mit dem die Oktanzahl und andere Variable angezeigt werden, die mit NIR gemessen werden. Der Netzanschluß erfolgt über einen Anschluß 308 zum Inneren des Gehäuses (dieses System kann einfach zu einem Gerät der Division I, Klasse 1, aufgerüstet werden, wenn beim Ausfall der Klimaanlage, der Spülung des Gehäuses oder anderer kritischer Bauelemente eine Sicherheitsabschaltung erfolgt).

Z-Spüldruckregler 310 und 312 regeln den Spülluftdruck und die Strömung in das Gehäuse, wie dies von National Electrical Code, Klasse I, Division 2, für Elektronikgehäuse 400 bzw. für Lampenanspeisegehäuse 402 vorgeschrieben ist. Umleitungsdurchflußanzeigen 118 und 128 messen die Strömung, wie dies in Fig. 1 vereinfacht dargestellt ist. Der Entgaser 112 beseitigt Gasblasen, wie dies gleichfalls Fig. 1 zeigt. In der



Probentemperatur-Regeleinrichtung 90 sind jene Bauelemente untergebracht, die unter dieser Bezugsziffer in Fig. 1 dargestellt sind.

Fig. 4 zeigt das Gehäuse 300 bei geöffneter Tür, wobei das innere NIR-Instrumentengehäuse 400, das Fig. 5 ausführlicher zeigt, und die Lampe 402 zu erkennen sind, die das Licht durch das Faseroptik-Referenzkabel 404 und das Faseroptik-Probenkabel 406 liefert. Eine Hilfsstromquelle 408 schützt das System elektrisch, wobei ein Regler für die innere Spannung sowie eine unterbrechungslose Stromversorgung vorgesehen sind. Die Hilfsstromquelle 408 liefert eine stabile Spannung von 110 Volt für einen Transformator 410, der seinerseits eine Netzspannung von 200 Volt zum NIR-Instrument und eine Hilfsspannung von 12 Volt für die Lampe 402 liefert. Das Lampengehäuse 402 weist weiters einen mit einer Zylinderspule betätigten Verschluss auf, der das Licht abwechselnd durch das Referenz-Faseroptikkabel 404 und dann durch das Proben-Faseroptikkabel 406 leitet.

Die Kabel 406 und 404 werden jeweils von maschinell bearbeiteten, ausgerichteten Blockhalterungen 428 und 430 gehalten, die ihre Strahlen in einen Monochromator richten, der das Licht in unterschiedliche Bereiche des Spektrums und in unterschiedliche Wellenlängen zerstreut. Damit empfängt der Monochromator 432 zuerst den Lichtstrahl der Proben-Faseroptik 434 und dann den Lichtstrahl der Referenz-Faseroptik 436. Der Lichtstrahl der Proben-Faseroptik wird von einem Kabel zur Probe geleitet und dann zurück durch das Kabel 406 reflektiert, bevor er in den Monochromator 432 eintritt. Dieser Instrumentenaufbau wird als „Transflectanzmessung nach der Streuung“ (Post Dispersive Transflectance Measurement) bezeichnet (das Abtastsystem kann selbstverständlich mit anderen NIR- oder Infrarot-Verfahren, mit Farbmeßverfahren oder mit anderen Instrumentenanordnungen arbeiten).

Der Vorzerlegerfilter 438 enthält weiters eine neue Reihe von Wellenlängennormen und Funktionen, um die Reihenfolge zu bestimmen, in der die Wellenlängen von der Beugung auf den Detektor 440 fokussiert werden, der ein elektrisches Signal zu

einem Übertragungsverstärker 442 abgibt, das verschiedene elektrische Schaltkreise durchläuft, die in 444 und 446 untergebracht sind, worauf es zur Mutterplatine 450 gelangt, die ein Signal zum PC und/oder zu einem Rechner zur Verfahrenssteuerung (nicht dargestellt) abgibt. Dieses Signal erfüllt vorzugsweise die RS232-Normen, um mit anderen Geräten kompatibel zu sein.

Die Sondenkammer 130, Modell DL-6500 oder OL-5000, sowie der angeschlossene NIR-Analysator werden von NIR Systems, Silver Springs, Maryland, hergestellt. Das PIONIR-Analysesystem von Perkin-Elmer kann ebenfalls für diese Erfindung geeignet sein.

#### BEISPIEL II

(die Erfindung verwendet FTIR)

Die Vorrichtung ist der Vorrichtung von Beispiel I ähnlich, wobei sie jedoch so aufgebaut ist, daß das NIR-Spektralfotometer durch ein Analect FTIR ersetzt wird, das eine gute Genauigkeit bei der Analyse von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen hinsichtlich der Oktanzahl bzw. Zetanzahl liefert, wodurch ein gesteuertes Mischsystem genau arbeitet, das dem System von Fig. 2 ähnlich ist.

#### BEISPIEL III

(die Erfindung verwendet ein Diodenmatrix-NIR-Spektralfotometer)

Die Vorrichtung ist der Vorrichtung von Beispiel I ähnlich, wobei sie jedoch so aufgebaut ist, daß das NIR-Spektralfotometer durch ein Perkin-Elmer Infrarot-Spektralfotometer ersetzt wird, das eine gute Genauigkeit bei der Analyse von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen hinsichtlich der Oktanzahl bzw. der Zetanzahl liefert, wodurch es in einem gesteuerten Mischsystem genau arbeitet, das dem System von Fig. 2 ähnlich ist.

BEISPIEL IV

(die Erfindung verwendet ein Massenspektrofotometer)

Die Vorrichtung ist der Vorrichtung von Beispiel I ähnlich, wobei sie jedoch so aufgebaut ist, daß das NIR-Spektrofotometer durch ein Hewlett-Packard Massenspektrofotometer ersetzt wird, das eine gute Genauigkeit bei der Analyse von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen hinsichtlich der Oktan- bzw. der Zetanzahl liefert, wodurch es in einem gesteuerten Mischsystem genau arbeitet, das dem System von Fig. 2 ähnlich ist.

BEISPIEL V

(die Erfindung verwendet ein RAMEN-Spektroskop)

Die Vorrichtung ist der Vorrichtung von Beispiel I ähnlich, wobei sie jedoch so aufgebaut ist, daß das NIR-Spektrofotometer durch ein RAMEN-Spektroskop ersetzt wird, das eine gute Genauigkeit bei der Analyse von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen hinsichtlich der Oktanzahl bzw. der Zetanzahl liefert, wodurch es in einem gesteuerten Mischsystem genau arbeitet, das dem System von Fig. 2 ähnlich ist.

BEISPIEL VI

(die Erfindung verwendet ein GC-Massenspektrofotometer)

Die Vorrichtung ist der Vorrichtung von Beispiel I ähnlich, wobei sie jedoch so aufgebaut ist, daß das NIR-Spektrofotometer durch ein GC-Massenspektrofotometer ersetzt wird, das eine gute Genauigkeit bei der Analyse von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen hinsichtlich der Oktanzahl bzw. der Zetanzahl liefert, wodurch es in einem gesteuerten Mischsystem genau arbeitet, das dem System von Fig. 2 ähnlich ist.

BEISPIEL VII

Dieses Beispiel zeigt die Steigungs- und Vorspannungskorrektur, auf die in dieser Beschreibung früher Bezug genommen wurde (Analytica Chimica Acta, 192 (1987), 197)

Die verschiedenen Begriffe wurden bereits früher in dieser Beschreibung festgelegt, der Y-Term ist eine abhängige Variable, die aufgrund von unabhängigen Variablen berechnet oder vorhergesagt wird, die gleich einer oder mehrerer Spektraleigenschaften sind, die als X-Terme bezeichnet werden.

In Abhängigkeit von der Größe oder dem Wert der Steigungs- und Vorspannungskorrekturen, die  $m$  und  $b$  entsprechen, wobei  $m$  die Steigungskorrektur und  $b$  die Vorspannungskorrektur ist, kann man entscheiden, daß die Eichungsgleichung für das ungeeichte Instrument nicht verändert wird.  $Y_c^k$  ist der steigungskorrigierte und vorspannungskorrigierte Wert, der für eine physikalische Eigenschaft vorhergesagt wurde, wie dies später gezeigt wird.

Beim bestimmten Beispiel werden  $Y_c^k$ , die vorhergesagte Oktanzahl von der Eichgleichung-k vor der Steigungs- und Vorspannungskorrektur, und  $Y_c^k$ , die in der Probe gemessene Oktanzahl (oder die mit einem geeichten NIR-Instrument vorhergesagte Oktanzahl), dazu verwendet, um die Steigungs- und Vorspannungskorrektur zu bestimmen. In einer Probenreihe, die dazu verwendet wird, um eine Steigungs- und Vorspannungskorrektur durchzuführen, ist es notwendig, daß die Reihe:

1. für den Interessenbereich für eine bestimmte Eigenschaft repräsentativ ist, beispielsweise für die Oktanzahl. Die Probe sollte dann aktuelle Oktanzahlen besitzen (gemessen gemäß ASTM D2699 und D2700), die etwa im Bereich der interessanten Oktanzahlen liegen.
2. die Oktanzahl für jede Probe gemessen hat, wobei diese aktuelle Oktanzahl dann gegenüber der berechneten Oktanzahl für jede Probe korreliert (tatsächlich geplottet) wird, die mit der Eichgleichung bestimmt wurde, für die die Steigungs- und Vorspannungskorrektur vorgenommen werden soll.
3. die Anzahl  $n$  von Proben, die dazu verwendet werden, um die Steigungs- und Vorspannungskorrektur durchzuführen, gleich 2 sein muß, um sowohl  $m$  als auch  $b$  zu bestimmen, wobei sie

jedoch bei den Beispielen üblicherweise gleich 10 war.  $Y_c^k = A^k + \sum_j B_j^k X_{jc}^k$ . Die Eichgleichung für das Instrument- $kY_c^a$  ist die direkt bestimmte oder tatsächlich gemessene Eigenschaft; hier die nach ASTM gemessene Oktanzahl.

4. Um  $m$  und  $b$  zu finden, lösen wir nach  $m$  und  $b$  auf, die folgende mathematische Kriterien erfüllen:

$$\sum_c (Y_c^k Y_c^a) - m \sum_c Y_c^k Y_c^k - b \sum_c Y_c^k = 0$$

$$\sum_c (Y_c^a - m Y_c^k - b) = 0$$

Daraus folgt:

$$m = [(\sum_c Y_c^a \sum_c Y_c^k) / n - \sum_c (Y_c^a Y_c^k)] / [(\sum_c Y_c^k \sum_c Y_c^k) / n - \sum_c Y_c^k Y_c^k]$$

$$b = 1/n \{ \sum_c Y_c^a - m \sum_c Y_c^k \}$$

$$Y_c^k = [mA^k + b] + \sum_j [mB_j^k X_{jc}^k]$$

#### ABÄNDERUNGEN

Bestimmte Aufbauten, Verfahren oder Ausführungsformen, wie sie beschrieben wurden, dienen nur zur Erläuterung der Erfindung, die mit dieser Beschreibung geoffenbart wird. Abänderungen dieser Aufbauten, Verfahren oder Ausführungsformen sind aufgrund der Lehren dieser Beschreibung für Fachleute leicht ersichtlich. Beispielsweise ist die Reihenfolge des Entgasers und der Temperaturregelung unkritisch, obwohl die Entgasung vorzugsweise stromabwärts der Temperaturregelung erfolgt. Weiters können die Verfahren der US-Patentschrift 5,243.546 (6379AUS) im Zusammenhang mit der Einleitung eines Prototypkraftstoffs verwendet werden, in dem zumindest einer der Prototypkraftstoffe ein Gemisch von bekannten Mengen von reinen Kohlenwasserstoffanteilen verwendet wird, die Oktanzahlen besitzen, die aus Ergebnissen berechnet wurden, die man mit einem geeichten NIR-Instrument erhalten hat, so daß die Zahlen, die vorher für diese Anteile bestimmt wurden, mit den Zahlen verglichen werden können, die man mit einer Analyse mit dem unter einer Eichung stehenden System erhält.



PATENTANSPRÜCHE

1. Automatische Eichvorrichtung, um zumindest eine Eigenschaft von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen mit einer Spektralabsorption zu bestimmen, die ein Mehrfachspektralfotometer enthält, das betriebsmäßig angeschlossen ist, um diese Eigenschaft zu messen, wobei die Vorrichtung folgende Bauelemente in Kombination enthält:
  - A. zumindest zwei Quellen von flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffen, die verschiedene, bekannte Werte dieser Eigenschaft besitzen, wobei diese Quellen in Verbindung stehen mit:
  - B. einer Prototyp-Einleiteinrichtung, um automatisch periodisch oder nacheinander eine Vielzahl dieser flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffgemische in das Mehrfachspektralfotometer einzuleiten, um die Vorrichtung über einen Bereich der Eigenschaft zu eichen.
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei das Spektralfotometer ein Infrarot-Spektralfotometer enthält.
3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei die Prototyp-Einleiteinrichtung eine Einrichtung enthält, um eine Vielzahl von Referenzkraftstoffen einzuleiten, die verschiedene vorgegebene Eigenschaften besitzen.
4. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei das Spektralfotometer ein Fouriertransformations-Spektralfotometer enthält.
5. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei zumindest einer der Prototypen ein Gemisch von bekannten, reinen Kohlenwasserstoffen in bekannten Mengen enthält.
6. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, wobei die Kohlenwasserstoffe Kraftstoffe umfassen, und wobei die vorgegebene Eigenschaft die Oktanzahl, die Zetanzahl, den Gehalt an Aromaten, den Gehalt an Olefinen, den Gehalt an Benzol oder den Gehalt an Oxygenaten umfaßt.
7. Automatische Eichvorrichtung, um zumindest eine Eigen-

schaft von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen mit einer Spektralabsorption zu bestimmen, die ein Mehrfachspektralfotometer enthält, das betriebsmäßig angeschlossen ist, um diese Eigenschaft zu messen, wobei die Vorrichtung folgende Bauelemente enthält, die strömungsmäßig verbunden sind:

- A. zumindest zwei Quellen von flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffen, die verschiedene, bekannte Werte dieser Eigenschaft besitzen, wobei die Quellen in Verbindung stehen mit:
  - B. einer Prototyp-Einleiteinrichtung, um automatisch nacheinander eine Vielzahl von flüssigen Referenz-Kohlenwasserstoffgemischen in das Mehrfachspektralfotometer einzuleiten, um die Vorrichtung über einen Bereich der Eigenschaft zu eichen;
  - C. einer Probenzuführeinrichtung (20), die stromaufwärts der folgenden Einrichtungen liegt, die hintereinander geschaltet sind:
  - D. einer Probenfiltriereinrichtung (70); und
  - E. einer Probentemperatur-Regeleinrichtung (96); und
  - F. einer Entgasungseinrichtung (110); die alle stromaufwärts von folgender Einrichtung liegen:
  - G. einer Analysesonden-Halterungseinrichtung (130).
8. Vorrichtung gemäß Anspruch 7, wobei die Entgasungseinrichtung 110 einen Entgaser 112 enthält, der eine entgaste Strömung einer Analysesonden-Kammer 130 zuführt sowie eine zweite Strömung 114 abgibt, die im wesentlichen alle Gasblasen enthält, die in der ankommenden Strömung mitgeführt wurden, bei der eine Entnahme erfolgt ist, wobei die zweite Strömung um die Analysesonden-Halterungseinrichtung herum geleitet und in jene Strömung zurückgeführt wird, aus der die Entnahme erfolgt ist.
9. Vorrichtung zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen

mit Hilfe einer Nahinfrarotabsorption, wobei die Vorrichtung folgende Bauelemente enthält, die strömungsmäßig verbunden sind:

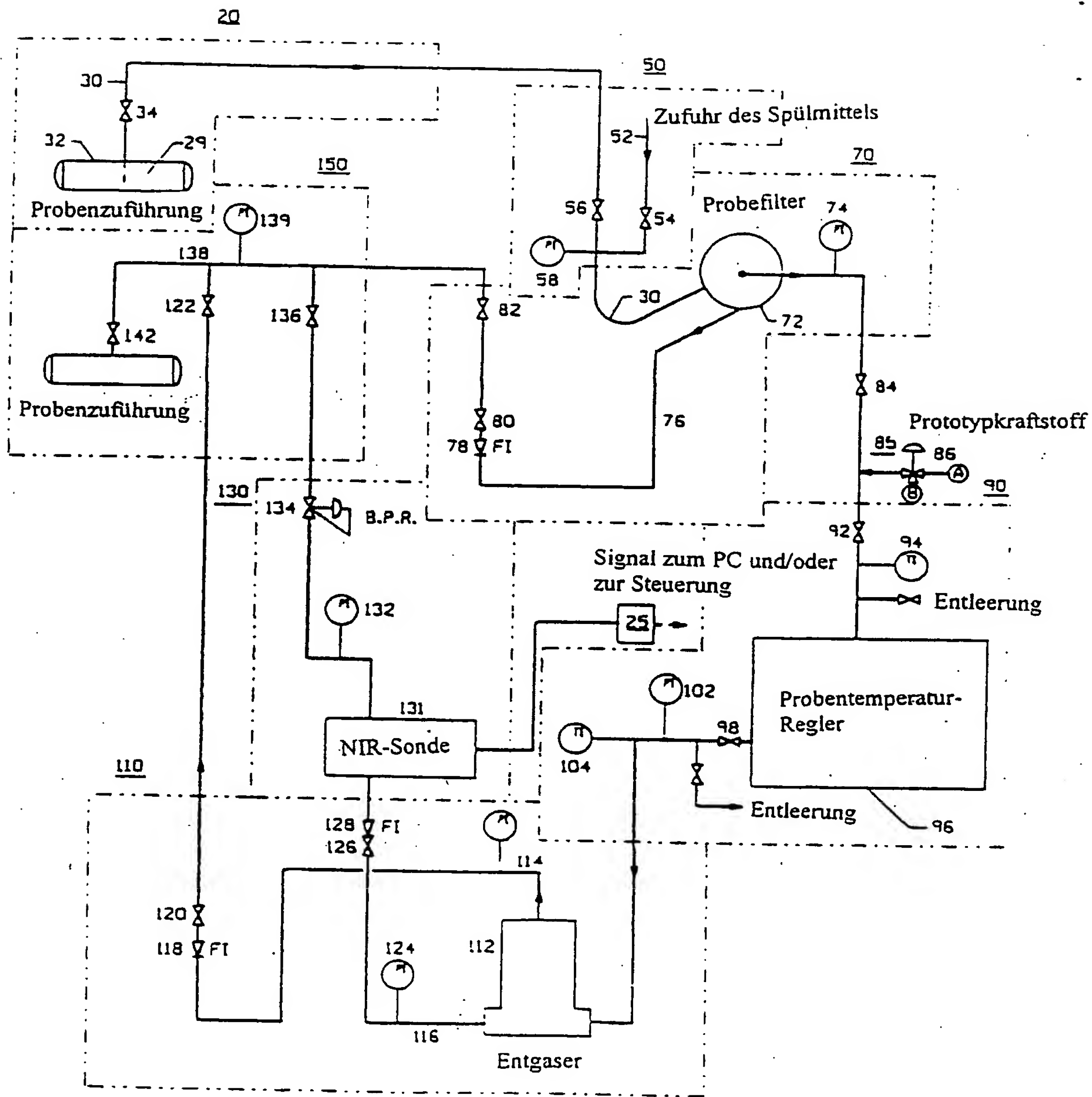
- A. eine Probenzuführeinrichtung, die stromaufwärts von folgenden Einrichtungen liegt:
  - B. einer Probentemperatur-Regeleinrichtung; und
  - C. einer Entgasungseinrichtung; wobei beide Einrichtungen stromaufwärts von folgenden Einrichtungen liegen:
  - D. einer Analysesonden-Halterungseinrichtung, die eine Faseroptiksonde enthält, die für eine Transflektaanzmessung nach der Streuung eingerichtet und betriebsmäßig mit einem Infrarot-Spektralfotometer verbunden ist;
  - E. einer Prototyp-Einleiteinrichtung, um automatisch periodisch eines von zumindest zwei Kohlenwasserstoffgemischen mit einer vorgegebenen Eigenschaft in das System einzuleiten, um einen Bezugswert für eine Eichung der Vorrichtung über einen Bereich zu liefern;
  - F. einer Vielzahl von Quellen der Kohlenwasserstoffgemische mit verschiedenen vorgegebenen Eigenschaften, wobei die Quellen betriebsmäßig angeschlossen sind, um die Prototyp-Einleiteinrichtung anzuspiesen.
10. Vorrichtung gemäß Anspruch 9, wobei der Kohlenwasserstoff ein flüssiger Kraftstoff ist, und wobei die Eigenschaft die Oktanzahl oder die Zetanzahl umfaßt, wobei die Analysesonden-Halterungseinrichtung eine Faseroptiksonde enthält, die eine Transflektaanzmessung nach der Streuung enthält.

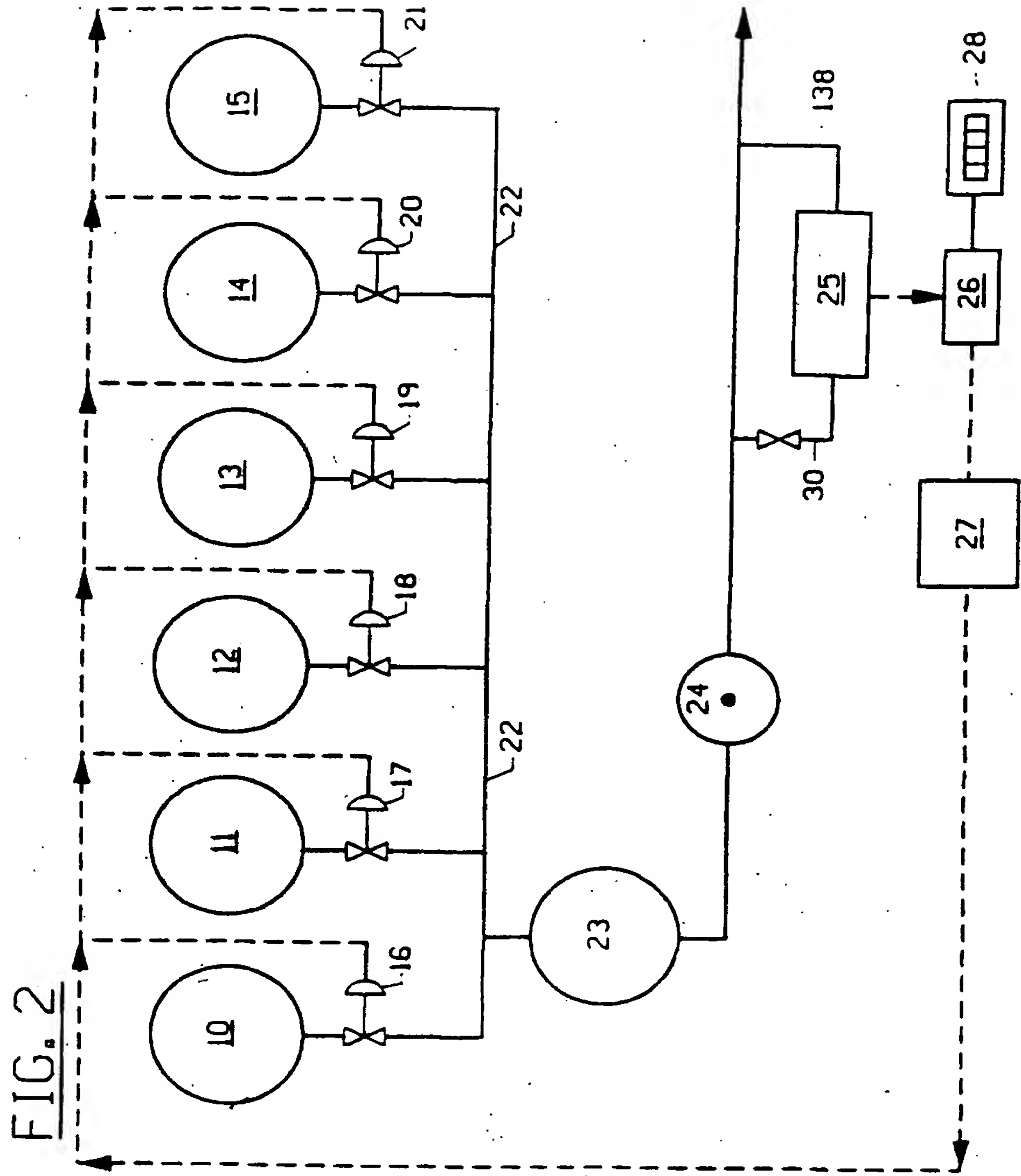
21.09.99

94 915 814.1

1 / 7

FIG. 1







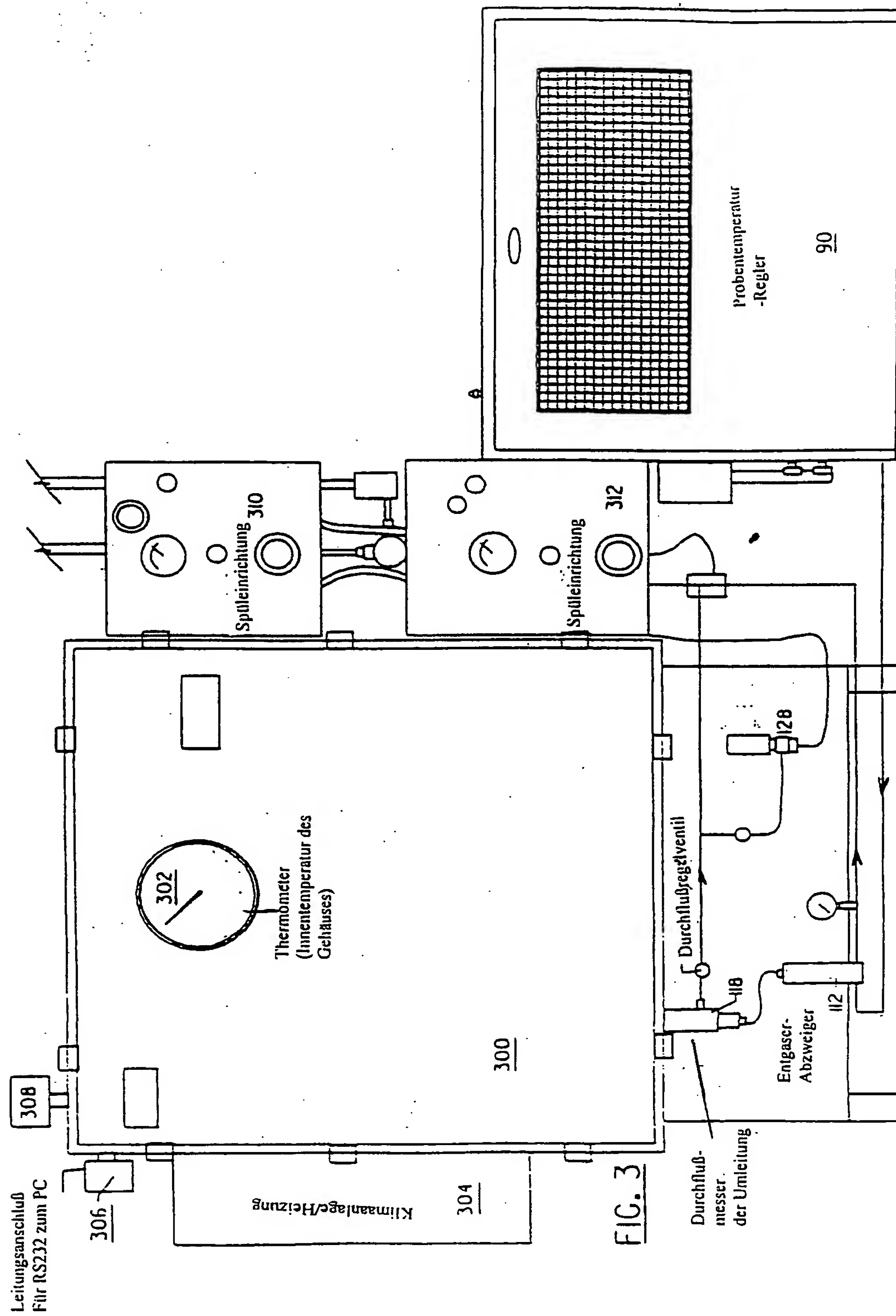


FIG. 3

FIG. 3A

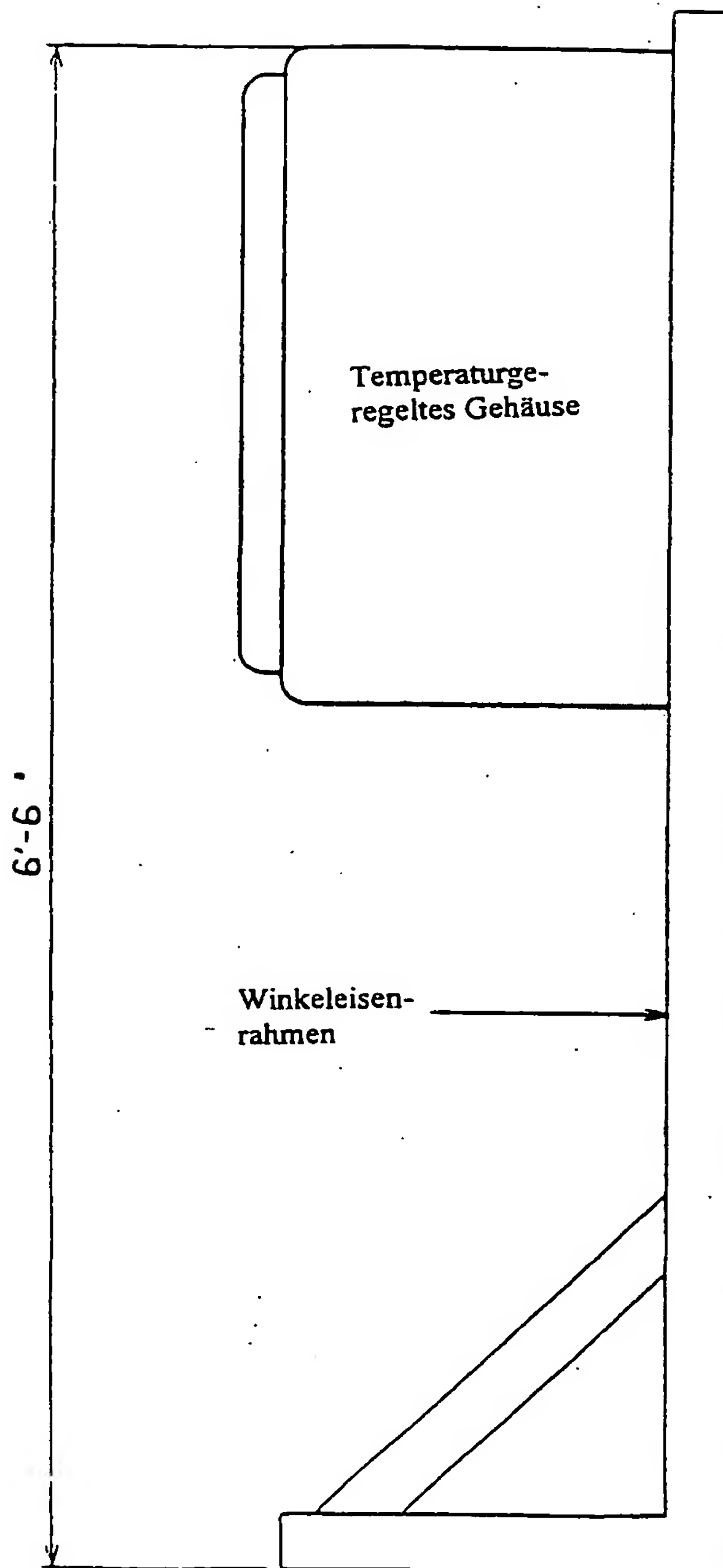


FIG. 4

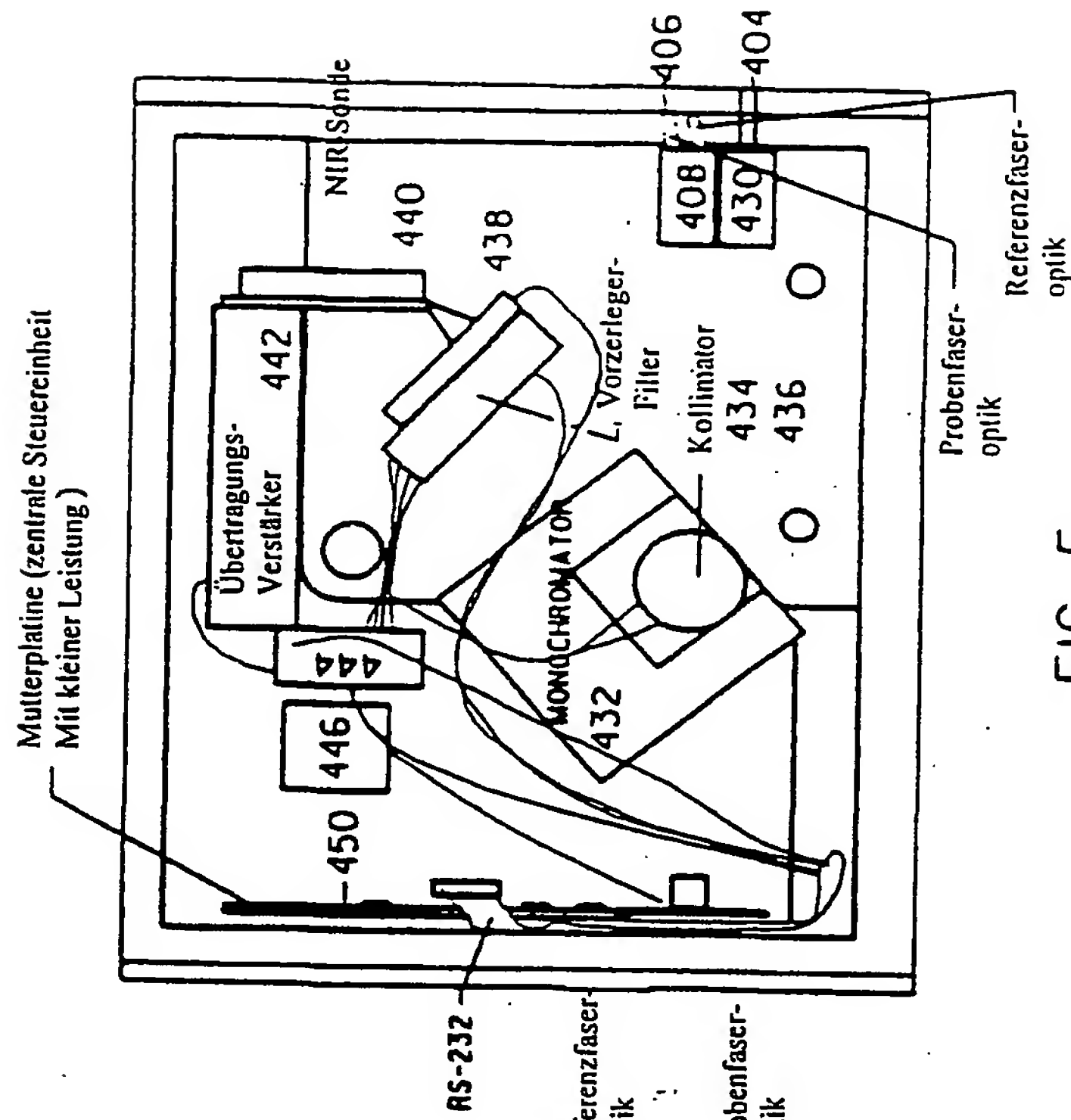
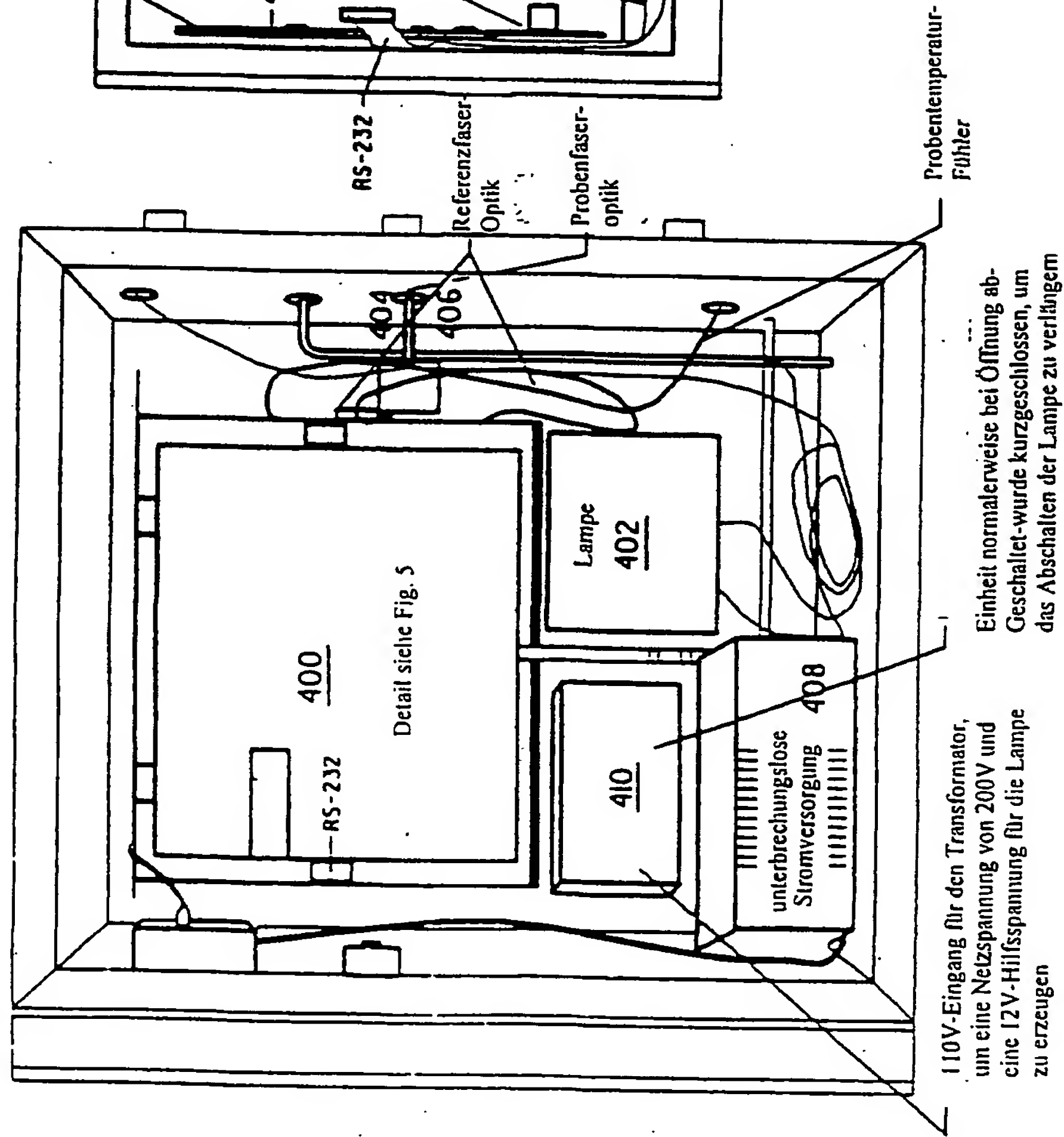
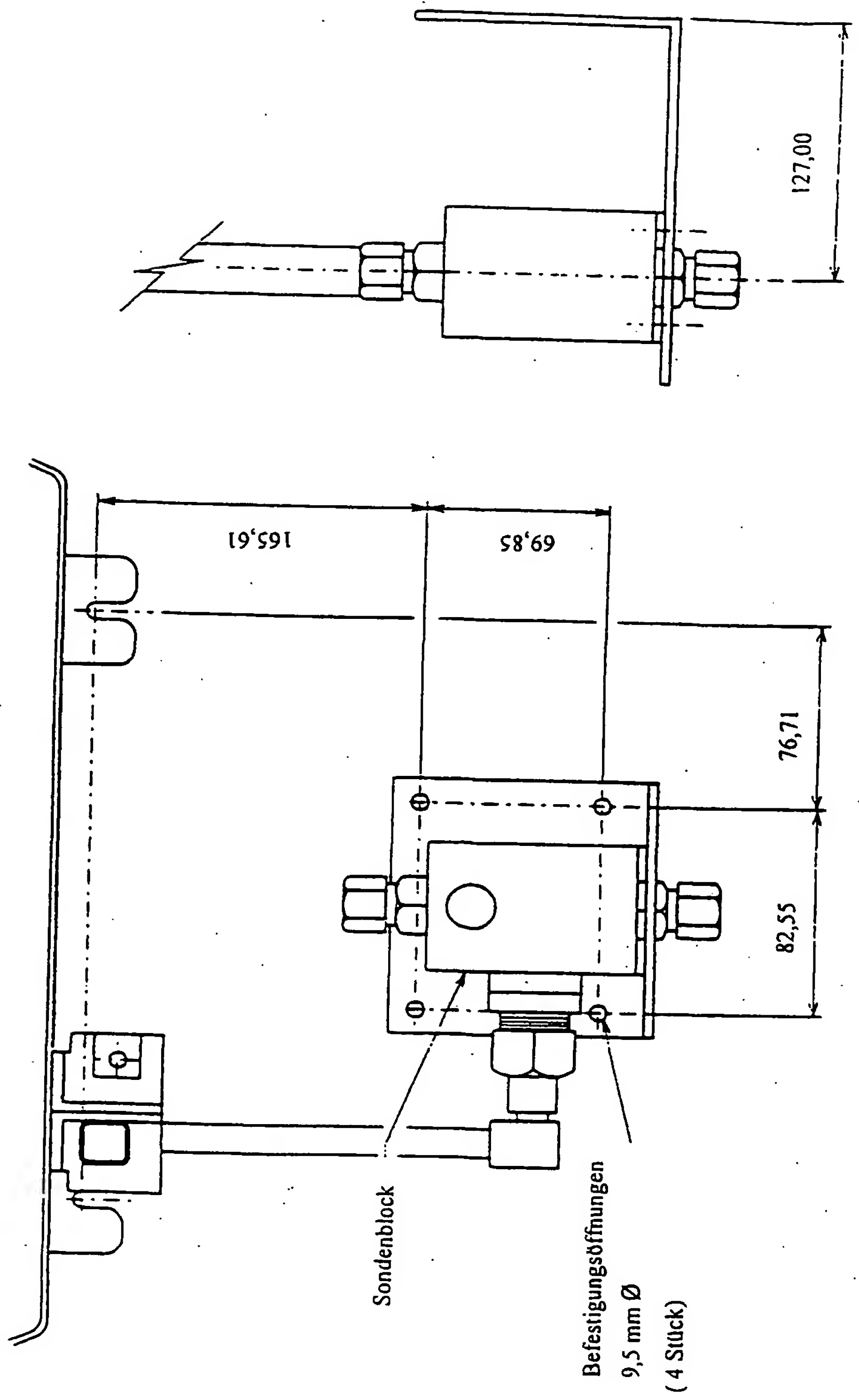


FIG. 5

FIG. 6

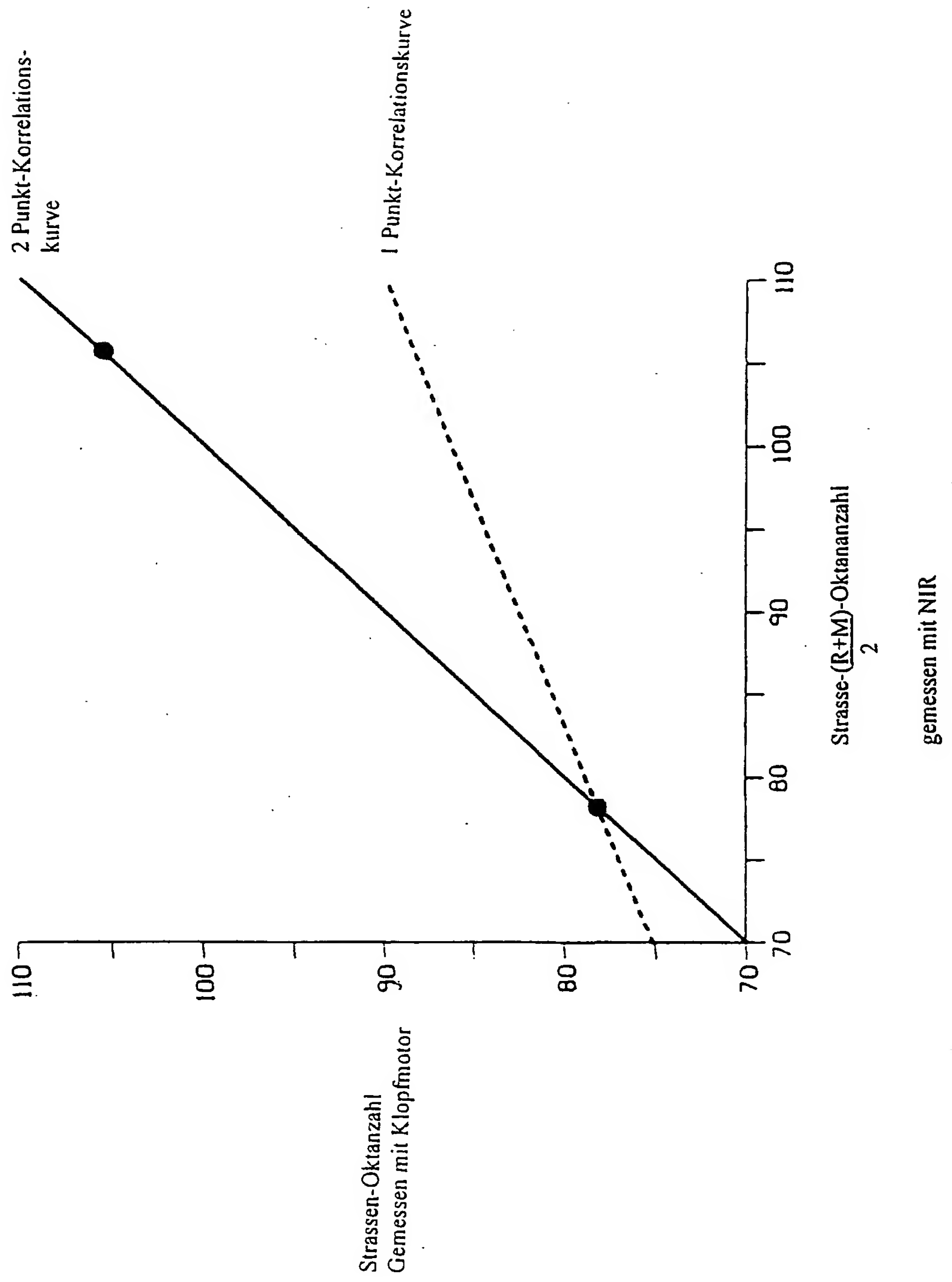
Sondenkammer  
und Sonde



21.09.98

7 / 7

FIG. 7





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**